平成 20 年度進歩賞

受賞論文

ピリジン樹脂を用いた高レベル放射性廃棄物中 元素の核種分離法の開発

鈴木達也

東京工業大学原子炉工学研究所 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(受付日：2009 年 7 月 30 日)

要 旨

原子力施設から発生する高レベル放射性廃棄物（HLRW）や使用済燃料中元素の核種分離について研究開発を行っている。分離システムはピリジン樹脂によるクロマトグラフィ技術に基づいたものである。ピリジン樹脂は耐放射線性が高く、HLRW からの核種分離のような高放射線場での利用に適している。また、ピリジン基はソフトドナー配位子の機能と弱塩基性陰イオン交換体の機能を兼ね備えており、この二つの機能をうまく利用することにより多様な元素を含む HLRW の核種分離に適用するのに有効である。分離はマイナーアクチニド（MA）と希土類元素（REE）の群分離、MA および REE 中の元素相互分離、Sr, Cs 分離など多岐にわたり研究を行い、分離を確認している。また、MA と REE のピリジンへの吸着機構について塩酸系ではピリジン基はソフトドナー配位子として働き、硝酸系ではイオン交換体として働くことを見出している。

キーワード：高レベル放射性廃棄物（HLRW）、使用済燃料、核種分離、ピリジン樹脂

1. はじめに

原子力はウラン等の核燃料を原子炉で核分裂させることによりエネルギーを取り出すが、核分裂や中性子の吸収により、様々な核種が炉内で生成される。炉内で使用した核燃料からウランとプルトニウムを取り出して核燃料として再利用することを燃料再処理と呼び、様々な再処理技術が検討されているが、PUREX と呼ばれる TBP（リン酸トリブチル）を抽出剤として用いる方法が現在最も成功している。燃料再処理では、ウランとプルトニウムを回収した残りである上記の原子炉内で発生する核種を高レベル放射性廃棄物（High Level Radio Waste: HLRW）として、ガラス固化して地層処分することに成っている。しかしなが

ら、核分裂生成物や炉内で生成されるマイナーアクチニド（MA: U, Pu 以外のアクチノイド元素）には半減期が長いものがある。また、ガラス固化体の健全性の問題や崩壊熱の影響により、ガラス中に入れる HLRW の濃度が制限される。したがって、これらの元素の存在は、時間的にも空間的にも地層処分地に大きな影響を及ぼす。空間的影響については、日本原子力学会の「分離・変換サイクル」研究専門委員会の解説記事¹⁾に詳しく書かれている。この解説記事によると MA を分離すると、現行のウラン燃料を再処理した場合で処分場面積が 70～80% になり、同じ燃焼度の MOX 燃料では MA 分離の影響は大きく、処分場面積が 15～35% になると試算されている。更に、白金族元

*本稿は平成 20 年度「進歩賞」の研究内容をまとめたものである。

Tatsuya SUZUKI

著者紹介

[略 歴] 1996 年 東京工業大学大学院理工学研究科原子核工学専攻 博士課程修了
1996 年 財団法人 若狭湾エネルギー研究センター 研究員
2000 年 東京工業大学原子炉工学研究所 助手, 2008 年助教 現在に至る

[専 門] 分離化学, 核・放射化学, 原子核工学

[連絡先] 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

東京工業大学原子炉工学研究所

tasuzuki@nr.titech.ac.jp

素, Tc, Sr, Cs を分離しガラス固化体とは別に貯蔵するとしてそれらの貯蔵に必要な面積を考慮してもウラン燃料で 20~25% 程度, MOX 燃料では 5~10% 程度にまで減少すると試算されている。MOX 燃料への影響が大きいのは MA の発生はウランからよりも MOX 燃料に含まれるプルトニウムからの方が生成しやすいからである。なお, MA を取り除いた (あるいは, さらに白金族等を取り除いた) ガラス固化体の発生量と処分場面積そのものについてはウラン燃料と MOX 燃料ではほぼ同じになる。MA の分離は MOX 燃料で特に重要となる。更に, 高燃焼度化や高速炉が利用される将来においては, 元素の分離技術は更に重要度が増してくる。

我々はピリジン樹脂を用いた元素分離技術について検討してきた。そこで, 本論文では我々が今までに検討してきた HLRW 中に含まれる元素の分離手法について記述する。

2. ピリジン樹脂

ピリジン樹脂の構造を Fig. 1 に示す。ピリジン樹脂はスチレンジビニルベンゼン型樹脂と同じ構造をしており, スチレンの代わりにビニルピリジンを用いてジビニルベンゼンと共重合することにより簡単に合成することができる。官能基であるピリジンは六員環の炭素を一つ窒素に置換した構造を持っており, この構造がこの樹脂に特長な性質を与えている。一つには耐放射線性である。Fig. 2 に Co-60 の γ 線を照射したときの樹脂の劣化の結果を示す。図中には陰イオン交換樹脂として最も一般的な 4 級アンモニウム型樹脂も比較のために示してある。ピリジン樹脂は 6 M (mol/dm³) 硝酸溶液中で 10 MGy 照射したものを除き, 放射線に対してピリジン樹脂は 4 級アンモニウム型樹脂よりも高い耐性を持つことが分かる。また, 硝酸溶液中においたものでも 3 MGy まではピリジン樹脂は非常に強く, 實際上, HLRW での使用はほとんど問題ないと考えられる。さて, 特に塩酸溶液中でのピリジン樹脂の耐放射線性は高く, 6 M 塩酸中では 10 MGy の放射線を当ててもほとんど劣化しない。また, 塩酸濃度により耐放射線性が異なり, 塩酸濃度が高い方が耐放射線が良いという結果が得られている。いずれにしろ, ピリジン樹脂は放射線に強いという特徴を持つことが, 我々が放射線場の利用に用いようと考えた大きな理由の一つである。

ピリジン樹脂の特長としてもう一つ大きなものは, ピリジン樹脂が持つ化学的特性である。つまり, Fig. 3 に示すようにピリジン基には孤立電子対が存在するため, 配位子としての役割を持ち, 窒素ドナー配位子は比較的ソフトな配位子であると考えられている。また, 窒素に水素イオンが配位すると正に帯電し, 弱塩基性陰イオン交換樹脂としての役割も持つ。両機能の発現はイオン種, 溶液などの条件により異なり, この二つの機能を利用することにより, 様々な元素の分離に利用できる。

ピリジン樹脂をクロマトグラフィで用いるときは, Fig.

Fig. 1 Chemical structure of pyridine resin.

Fig. 2 Decomposition of resin irradiated by Co-60 γ -ray²⁾. Pyridine resin; ●: in 6M HCl, ■: in 6M HNO₃, ▲: dry, ◎: in 3M HCl, Quaternary; ○: in 6M HCl, □: in 6M HNO₃, △: dry.

Fig. 3 Chemical function of pyridine resin.

4 に示したような多孔性のシリカビーズに担持させたものを用いている。このシリカビーズは図に示されているように極めて均質な形状を持っており, また, 孔も断面図で分かるように縦横無尽に広がり, 孔径も揃い, 内部の表面積が非常に大きくなるように作られている。このシリカビーズの中でマクロポーラスを持つようにピリジン樹脂を合成することによって, イオン交換の速度を高めて, 一段の高さを小さくすることに成功している。

a) high-porous silica beads.

b) Cross section of silica beads.

Fig. 4 High-porous silica beads. Support material of pyridine resin.

3. ピリジン樹脂への各種元素吸着挙動

3.1 MA 分離

MA の分離では化学的に性質の似た希土類元素 (REE: Rare Earth Elements) との分離が重要になる。つまり、使用済燃料中に含まれる MA の中で主要な Am と Cm は溶液中で一般的に 3 価で存在し、REE も同様に 3 価であること、Am と Cm のイオン半径が、REE の Nd と Sm の間にあることから溶液中での化学的挙動が似ており、REE は核分裂生成物の中でも主要な元素群であるからである。

Fig. 5 に高さ 10 cm でカラム体積 8 cm³ のピリジン樹脂カラムを用いて塩酸-メタノール混合溶液で溶離展開した結果、得られたクロマトグラムを示す³⁾。この結果はピリジン樹脂で MA と REE が良く分離できることを示している。硝酸-メタノール溶液でのクロマトグラムを Fig. 6 に示す⁴⁾。硝酸溶液系では MA は REE に挟まれて溶出していることがわかる。これらクロマトグラムと別途行った REE の試験で得られたクロマトグラムより求めたピリジン樹脂の分配係数を Fig. 7 に示す。Fig. 7 を見ると明確になっているように塩酸溶液系では MA と REE は異なるライン上にあることが分かり、硝酸溶液系では MA であるか REE であるかによらずイオン半径に依存していることがわかる。MA と REE はどちらも f 電子元素であるが、MA は 5f 軌道に電子を持ち、REE は 4f 軌道に電子を持つことが異なる。4f 軌道に比べて 5f 電子は広がりを持ち、配位をし易い、つまりソフト性を持つ。したがって、

Fig. 5 Separation of MA and REE by chromatography using pyridine resin with methanolic HCl solution. The volume ratio of conc. HCl and methanol is 7:3.

Fig. 6 Chromatogram of MA and REE in methanolic HNO₃ solution. The volume ratio of conc. HNO₃ and methanol is 7:3. Fig. 7 Distribution coefficients of MA and REE on pyridine resin in methanolic HCl and HNO₃ solutions.

Fig. 8 separation of Am and Cm in 1M HNO₃ with 80 vol% methanol.

ソフトな配位子であるピリジン基に 5f 電子を持つ MA に直接配位しやすいと考えられる。塩酸溶液系ではこのピリジン基のソフト配位子としての機能が発現し、MA との配位が起こることにより、MA と REE の分離が達成できたものと考えられる。硝酸系ではピリジン基のとしての機能が発現せず、陰イオン交換体として働くと考えられる。REE の樹脂中での錯形成を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure : 広域 X 線吸収微細構造分析) を用いて調べたところ、塩酸溶液中では REE イオンとピリジンの窒素が直接配位している可能性を示唆しており、硝酸溶液中ではピリジン基由来と考えられる窒素の配位は観測されず、硝酸由来と考えられる窒素のみが観測されている⁵⁾。ともあれ、MA と REE の元素群を互いに分離するには配位子としての機能を発現させる必要があり、塩酸溶液系が分離に適していることが分かる。

MA 元素の相互分離に関しては、塩酸系でのメタノール濃度依存性は分離係数に最大値を持ち、最大値においても分離が不十分であった^{3,6)}。一方、硝酸溶液ではアルコールの濃度で分離係数、分解能ともほぼ線形的に増加し、硝酸濃度は吸着量のみ変化させ、分離係数と分解能には影響しないことを確認している⁷⁾。したがって、硝酸溶液ではアルコールの添加量を増加させることで MA の相互分離が可能である。**Fig. 8** に実際に Am と Cm を相互分離した結果を示す。1 M 硝酸に体積で 80% のメタノールを混合させたもので分離したものである。REE 間でも硝酸とメタノールの混合溶液を用いることにより分離でき、**Fig. 9** に分離例を示す⁸⁾。

3.2 Sr, Cs 分離

ピリジン樹脂を用いた Sr, Cs と REE 間の分離についても試験を行っている。MA 分離と同様に塩酸および硝酸溶液にメタノールを混合することにより、分離可能性を見出した。**Fig. 10** に塩酸-メタノール混合溶液と硝酸-メタ

Fig. 9 Separation of REE by using pyridine resin.

Fig. 10 Chromatograms of Sr, Cs, and REE. (a) methanolic HCl solution. The volume ratio of conc. HCl and methanol is 7:3. (b) methanolic HNO₃ solution. conc. HNO₃: methanol is 35:65.

ノール混合溶液で行った分離試験の結果を示す。塩酸溶液系では Sr, Cs との分離は不十分であるが、REE とそれら元素は分離可能であることを確認した。硝酸溶液系では Sr と Cs の分離も可能であり、更にはアルカリ土類間でも分離ができることを確認し、大量にアルカリ金属やアルカリ土類元素が含まれるもの(具体的にはさんごや海水など)から Sr を分離する方法として利用できることを確認した⁹⁾。

3.3 各種元素のピリジン樹脂への吸着挙動と核種分離

塩酸溶液中の種々元素についてピリジン樹脂への吸着挙動についてまとめた結果を **Fig. 11** に示す^{10,11)}。周期表中

Fig. 11 Distribution coefficients in hydrochloric acid drawn in periodic table.

で核分裂生成物の大部分は第5周期の元素と第6周期の希土類元素までである。「はじめに」で記述した取り除くことが望ましいとされている第5周期の白金族 (Ru, Rh, Pd), Tc の分配係数は塩酸濃度によって変化はするものの、あらゆる塩酸濃度で吸着すると考えられる。したがって、塩酸溶液中のこれらのイオンはピリジン樹脂で捕集できるものと考えられる。しかしながら、クロマトグラフィを用いてピリジン樹脂の吸着特性を評価したところ Ru, Rh についてはバッチ試験で用いた分配係数 (Fig. 1) から予想したのとは異なり、非常に良く吸着する成分と吸着が弱く漏れ出る成分があることを確認している¹¹⁾。漏れ出る成分は全体の1~2割程度である。この理由は錯体間の化学交換速度が遅いために生じていると推測している。白金族元素吸着回収については Ru, Rh の吸着量向上の必要性は感じているが、現状でも HLRW の大きな削減効果が得られる。我々は、これまでの成果を踏まえ、白金族回収と MA 回収を含む再処理システムとして Fig. 12 に示すようなシステムを提案している。まず、第1ステップとして白金族や Tc 回収のためのフィルターを設置し、濃度の低い塩酸溶液でこれら元素を回収する。濃度の低い塩酸を用いるのは白金族元素の回収を高めるためと U, Pu 等を吸着させず、次の段階で回収するためである。また、ここでは樹脂から溶離しづらい強吸着性のイオンを取り去り、第2ステップでの樹脂への負荷軽減の役割も担っている。次の第2ステップで濃度の高い塩酸を用いて U, Pu の回収、MA と REE を含む核分裂生成物 (FP: Fission Product) 元素の分離を行う。第3ステップでは硝酸溶液に切り替えて MA 間の相互分離を行う。また、第2ステップで分離した FP の Sr, Cs, REE を相互に分離するためのシステムを付加することも可能である。提案したプロセスが実際に成立性確認のために高速炉常陽で照射した MOX 燃料を用いて試験し、白金族回収 (Ru), 核燃料回

Fig. 12 Proposed reprocessing process with separation MA and other elements.

収 (Pu), MA 分離, MA 相互分離が可能であることを実際に確認している¹²⁾。ただ、この試験においては核種の測定が γ 線と α 線による測定しかできなかったため、検出された核種に限界があった。より詳細に試験を行い、核種移行の確認を今後行っていく必要がある。

4. まとめと今後の展望

ピリジン樹脂を用いて HLRW や使用済燃料中に含まれる核種の分離技術に取り組んでおり、MA 分離を中心として種々の成果を上げてきた。現在、HLRW から分離が望まれる核種が多くなってきており、それらの分離技術を開発していくことが課題であると考えている。また、分離技術に関しても、将来を見越した使用済燃料からの U, Pu の回収も考慮し、核種分離を最適化した新たな再処理技術の構築と、現在の再処理から発生する HLRW からより現状に近い状態から再処理のシステム変更を最小限に抑えた

もので核種分離を行う方法の開発に取り組んでいく予定である。

謝辞

ピリジン樹脂を用いた核種分離技術は、多くの方々のご指導や助言を頂きながら行ったものであり、特に東京工業大学名誉教授の藤井靖彦先生、東北大学の三頭聡明先生、三村均先生、原子力機構小澤正基博士、小山真一博士に感謝いたします。また、実験を私と共にしてくれた東工大藤井研の卒業生に感謝の意を示させていただきます。

参考文献

- 1) Research Committee on Partitioning and Transmutation Cycle, Atomic Energy Society of Japan, *J. Atomic Energy Soc. Japan*, **48**, 327 (2006) (in Japanese).
- 2) M. Nogami, Y. Fujii and T. Sugo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **203**, 109 (1996).
- 3) T. Suzuki, M. Aida, Y. Ban, Y. Fujii, M. Hara and T. Mitsugashira, *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, **255**, 581 (2003).
- 4) A. Ikeda, K. Itoh, T. Suzuki, M. Aida, Y. Fujii, T. Mitsugashira, M. Hara and M. Ozawa, *J. Alloys and Compounds*, **408-412**, 1052 (2006).
- 5) A. Ikeda, T. Yaita, Y. Okamoto, H. Shiwaoku, S. Suzuki, T. Suzuki and Y. Fujii, *Anal. Chem.*, **79**, 8016 (2007).
- 6) A. Ikeda, T. Suzuki, M. Aida, Y. Fujii, K. Itoh, T. Mitsugashira, M. Hara and M. Ozawa, *J. Chromatography A*, **1041**, 195 (2004).
- 7) T. Suzuki, K. Otake, M. Sato, A. Ikeda, M. Aida, Y. Fujii, M. Hara, T. Mitsugashira and M. Ozawa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **272**, 257 (2007).
- 8) T. Suzuki, K. Itoh, A. Ikeda, M. Aida, M. Ozawa and Y. Fujii, *J. Alloys and Compounds*, **408-412**, 1013 (2006).
- 9) T. Suzuki, M. Sato and Y. Fujii, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **277**, 81 (2008).
- 10) T. Suzuki, Y. Fujii, S. Koyama and M. Ozawa, *Prog. Nucl. Energy*, **50**, 456 (2008).
- 11) T. Suzuki, Y. Fujii, Y. Wu, H. Mimura, S. Koyama and M. Ozawa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* in press.
- 12) S. Koyama, M. Ozawa, T. Suzuki and Y. Fujii, *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **43**, 681 (2006).

Award Paper

Separation of Nuclides in High Level Radio Waste by Use of Pyridine Resin

Tatsuya SUZUKI

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

Abstract

The nuclide separation from high level radio wastes (HLRW) or spent nuclear fuels generated in nuclear facilities is developed. This separation system is based on the chromatographic technique using the pyridine resin. Since the pyridine resin has high radiation resistance, it is appropriate for use in high irradiation environments such as nuclide separation from HLRW. The pyridine group has two chemical functions; one is soft donor ligand, another is weakly basic anion-exchanger. This chemical feature is beneficial to separation of many kinds of elements including in HLRW. The group separation of trivalent minor actinides (MA) and rare earth elements (REE), mutual separation of MA and REE, Sr and Cs separation, etc. were carried out and achieved. It was found that the soft donor ligand function of pyridine group is developed in hydrochloric acid system and the anion-exchanger function is developed nitric acid system in the case of MA and REE adsorption on pyridine resin.

Keywords: high level radio waste (HLRW), spent nuclear fuel, nuclide separation, pyridine resin